

## ナノ結晶粒子分散型Zr基ガラス合金の生成と性質

著者	範 滄
号	2176
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/7449">http://hdl.handle.net/10097/7449</a>

氏 名	Fan Cang
範 滄	
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成10年3月25日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第1項
研 究 科、専 攻 の 名 称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工工学専攻
学 位 論 文 題 目	ナノ結晶粒子分散型Zr基ガラス合金の生成と性質
指 導 教 官	東北大学教授 井上 明久
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 井上 明久 東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 早稲田 嘉夫

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

材料工学の研究において、材料の構造と組織、核生成と成長を人為的に制御することは新しい材料を創製する上で極めて重要な手段である。例えば、材料の結晶粒をマイクロメートルからさらにサブマイクロメートルまで小さくすると、強度上昇、靱性化、超塑性などの優れた特性が付与されることが知られており、すでに実用材料に応用されている。アモルファス合金の特徴の一つとして高強靱性があるが、この特性は通常の結晶化によって失われる。ところが、1990年に井上らがAl-Ni-Y系アモルファス合金において結晶化によりfcc-Alナノ結晶相が生成することを見出すと共に、ナノ結晶相の体積分率の増大によって強さが上昇するナノ結晶粒子分散強化現象を示した。組織をナノメートルサイズまで微細化することにより、従来材料では得られなかった、優れた高強度特性を具備できる。これを端緒として、井上らは様々な合金系において、ナノ粒子分散型アモルファス相の生成に成功している。例えば、Mg基合金系ではhcp-Mgナノ結晶相、Ni基合金系ではfcc-Niナノ結晶相及びCu基合金系ではfcc-Cu+fcc-Agナノ結晶相が形成する。これらの合金では引張強度が増大し、強度材料として研究されている。一方、ナノ結晶相 $\alpha$ -Feが析出するFe基合金系では軟質磁性材料として研究されている。

ナノ結晶分散型アモルファス合金では、強度材料及び磁性材料として、優れた性質を示すが、これらのナノ結晶相が生成する合金は、いずれも過冷却液体域を示さず、ガラス形成能も小さい。ガラス遷移現象は安定なアモルファス金属に現れ、大きな過冷却液体域と大きなガラス形成能の間に対応する関係がある。しかし、過冷却液体域は液体の性質を有し、この温度領域での原子の拡散が速いことから、過冷却液体域ではナノ結晶相を生成することは困難である。

Zr基多元系合金は広い過冷却液体域( $\Delta T_x$ )と大きなガラス形成能を有することが報告されている。そこで、本研究では、Zr基アモルファス合金の熱的安定性、結晶化挙動を調べると共に、過冷却液体域を有し且つ大きなガラス形成能を持つ合金のナノ結晶相の生成及び性質に関する研究を行うことを目的とする。

## 第二章 実験方法

アーク溶解で作製した母合金を用い、リボン材は単ロール液体急冷法により、バルク材は真空中で銅鑄型鑄造法により作製した。構造と熱的安定性はX線回折、TEM、SEM及び高分解能TEM観察、DSCを用いて測定した。機械的性質はマイクロビッカース硬度計、インストロン引張試験機で測定した。

## 第三章 Zr基ガラス合金の熱的性質及び結晶化挙動

本章では、Zr-TM-M (TM=Co, Ni, Cu; M=B, Ga), Zr-TM-Al (TM=Ni, Cu, Pd) 系ガラス合金の生成、熱的性質および広い過冷却液体域を持つガラス合金の結晶化挙動を調べ、ナノ結晶相が生成する傾向を明らかにする。

### (一) Zr-TM-B, Zr-TM-Ga系

Alと同じIIIB族元素のB, Gaは、Zrと負の混合エンタルピーを有し、原子半径の比も12%以上を有するので、Zr-Cu合金に添加した場合、単ロール液体急冷によるアモルファス相の生成範囲および $\Delta T_x$ はともに増大した。この三元系の大きな $\Delta T_x$ に基づき、更に遷移金属を添加することにより多元化した $Zr_{65}TM_{30}M_5$  (TM=Co, Ni, Cu; M=B, Ga)系合金では、全組成範囲でねばいガラス相が得られた。例えば、 $\Delta T_{x_{max}}$ は $Zr_{65}TM_{30}B_5$ 系の $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{20}B_5$ 合金では65Kであり、 $Zr_{65}TM_{30}Ga_5$ 系の $Zr_{65}Co_5Cu_{25}Ga_5$ 合金では77Kである。遷移金属の添加による多元化により、ガラス相の熱的安定性およびガラス形成能が増大した。大きな $\Delta T_x$ を有する $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{20}B_5$ 、 $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{20}Ga_5$ および $Zr_{65}Co_5Cu_{25}Ga_5$ ガラス合金の結晶化挙動を調べた結果、結晶化はポリモファス反応で進行する。析出相の粒径は上記の合金ではすべて200nm以上であり、ポリモファス反応ではナノ結晶相は生成しないと結論した。

熱的安定性およびガラス形性能を調べた結果により、Alの添加はB, Gaの添加より効果が大きいため、以下ではAlの添加に限定した結果について述べる。

### (二) Zr-TM-Al(TM=Ni, Cu, Pd)系

遷移金属の多元化によりZr-(Co, Ni, Cu)-Al系合金では $\Delta T_x$ がかなり増大することが報告されている。例えば、 $Zr_{65}Ni_5Cu_{17}Al_{10}$ 合金では100K以上の $\Delta T_x$ を示す。Cuの代わりにFe, Coを5%添加した結果、Feを添加した $Zr_{65}Fe_5Ni_5Cu_{12}Al_{10}$ 合金の $\Delta T_x$ は81Kであり、DSC曲線は明瞭な二段の発熱ピークを示した。ナノ結晶相が生成する合金では二段の発熱ピークを有するので、この合金の結晶化挙動を調べた。その結果、第一発熱ピークに対応する析出相の粒径は300nm以上であり、DSC曲線が二つの発熱ピークを有しても、必ずしもナノ結晶相は生成しない。

Pdを5%添加した $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5Al_{10}$ 合金ではガラス形性能の増大が報告されているが、Pdの添加効果については系統的な研究がなされていない。そこで、本研究では、Pdの添加効果を $Zr_{90-x}TM_xAl_{10}$  (x=30, 35, 40)系合金で系統的に調べた。 $\Delta T_{x_{max}}$ は $Zr_{55}Ni_{10}Cu_{20}Pd_5Al_{10}$ 合金では100K以上を示した。また、 $Zr_{55}Ni_{10}Cu_{25}Al_{10}$ 、 $Zr_{55}Ni_{10}Cu_{20}Pd_5Al_{10}$ および $Zr_{55}Ni_5Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ 合金の結晶化挙動を調べた結果、Pdの添加により、結晶粒径が200nm以上から40nm以下に明瞭に微細化したことを示した。Pdの添加によりナノ結晶相が生成する傾向にあると結論した。

#### 第四章 過冷却液体域からのナノ結晶相の生成と性質

第三章の研究結果に基づき、本章では、Zr-Cu-Al合金に対してPdの添加に焦点を絞り、更に、Zr-Pdと同じような負の大きな混合エンタルピーを有するPtあるいはAuをPdの代わりに添加した $Zr_{60}Cu_{30-x}TM_xAl_{10}$  (TM=Pd, Pt, Au) 系ガラス合金のナノ結晶の生成と性質を調べた。また、組織の観察、析出相の同定、混合エンタルピーによる考察、核生成理論および速度論の分析を総合的に検討することにより、ナノ結晶相の生成機構について検討した。

$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$  ガラス合金を過冷却液体域で結晶化すると析出相粒径は100nm以上を示すが、Cuの代わりにPdを添加した $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$  ガラス合金では、 $\Delta T_x$ は60K以上を有し、DSC曲線の発熱ピークは一段から二段に変化した。その結晶化挙動を調べた結果、過冷却液体域で等温保持することにより、過冷却液体域において第一発熱ピークの反応は完了し、約 $V_f \approx 75\%$ 、粒径は6-7nm以下のナノ結晶相が生成した。ナノ結晶の機械的性質を測定した結果、ナノ結晶の析出体積分率 $V_f$ の増大に伴い、引張強度 $\sigma_b$ 、硬さ $H_v$ 及びヤング率 $E$ が共に増大した。最高強度は1950 MPaを示し、 $V_f \approx 60-70\%$ までも密着曲げ変形が可能なねばさを有する。これは他のナノ結晶合金では得られなかったことである。

Zr-Pdは負の大きな混合エンタルピーを有する。同様の関係はZr-Pt, Zr-Auにも存在する。 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$  ガラス合金のCuをPt或いはAuに置換した場合、 $\Delta T_x$ が60K以上の金属ガラスではナノ結晶が生成し、そのDSC曲線の発熱ピークの変化および結晶化挙動はPdの添加と同様であった。Zr-TMが負の大きな混合エンタルピーを有することが、ナノ結晶が大きな体積分率で析出できる要因であると理解された。

また、結晶化の速度論的解析より、ナノ結晶 $Zr_{60}(CuTM)_{30}Al_{10}$  (TM=Pd, Pt, Au) 合金系では核生成速度増大型で三次元的に成長し、その結晶化の活性化エネルギーはナノ結晶相が生成しない $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{20}B_5$ 、 $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$  および $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{20}Ga_5$ 合金より大きい。このことは、ナノ結晶粒子が成長する際のエネルギー障壁が大きく、粒成長律速であることを示している。従って、大量の核生成及び遅い成長速度はナノ結晶相が生成する重要な因子と言える。

速度論的解析および構成元素の混合エンタルピーに基づき、ナノ結晶の生成機構を考察した。Zr-TM(TM=Pd, Pt, Au)は負の大きな混合エンタルピーを有するため、TMの添加により、化学的短範囲のZr-TMリッチ領域が液体に均一に存在する傾向にある。このような領域が凍結され、クラスターとして低温での核生成の萌芽となり得る。大量のクラスターが存在することはナノ結晶が大きな体積分率で均一に析出する一つの原因である。なお、 $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ 合金のナノビームEDX分析により、核が成長する際にAlは析出相から排出された。Alが析出相から残留アモルファス相の界面に濃縮することは成長を律速する原因となる。

#### 第5章 ナノ結晶合金のバルク材の生成と機械的性質

第四章では、リボン材でナノ結晶の生成と性質について研究した。本章では、ガラス形成能およびバルク材のナノ結晶相の生成および性質を調べ、さらに Inoue らが提唱している大きなガラス形成能を示す合金系に関する三つの経験則に基づき総合的に考察した。

$\Delta T_x$ と換算温度 $T_g/T_m$ は、 $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ では60K, 0.58,  $Zr_{60}Fe_5Cu_{15}Pd_{10}Al_{10}$ では70 K, 0.60であり, Feの添加によりガラス形成能がさらに増大した. バルクガラス合金が $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ では直径4mmが,  $Zr_{60}Fe_5Cu_{15}Pd_{10}Al_{10}$ では直径6mmが丸棒材で得られた.

次いで, 得られたナノ結晶バルク合金の機械的性質を調べた.  $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ 合金の直径2.2mmバルク材の引張強度はガラス状態では1760MPaであるが, ナノ結晶の $V_f \approx 40\%$ では1880MPaに増大した. また,  $Zr_{60}Fe_5Cu_{15}Pd_{10}Al_{10}$ 合金の直径2.7mmのバルク材の引張強度はガラス状態での1750MPaから, ナノ結晶の $V_f \approx 28\%$ では1850MPaに増大した. 最高強度を示すナノ結晶バルク材は, 引張軸に対して約45度の最大せん断応力面で破断し, 破面は主として脈状模様から成っており, 破断は延性破断であることを確認した.

バルクガラス合金においてナノ結晶の析出によって引張強度の増大に成功したことは, 本研究の目的で述べた結果と一致している.

## 審査結果の要旨

最近、様々な合金系において組織をナノメートル寸法まで微細化することにより、従来材料では得られなかった優れた高強度特性が発現することが報告されている。しかし、これらのナノ結晶合金はいずれも結晶化温度( $T_x$ )とガラス遷移温度( $T_g$ )の差で表される過冷却液体域( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )を示さず、ガラス形成能(GFA)も小さい。大きな $\Delta T_x$ と大きなGFAの間には対応関係があるが、過冷却液体では原子の拡散が速いため、ナノ結晶を生成することは困難である。本論文は、大きな $\Delta T_x$ を持つZr基ガラス合金の熱的安定性及び結晶化挙動を調べると共に、大きなGFAを持つ合金のナノ結晶の生成及び性質を纏めたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は本研究に用いた各種実験の方法を述べている。

第3章では、Zr-TM-M (TM=Fe, Co, Ni, Cu; M=B, Ga, Al)系ガラス合金の熱的安定性および結晶化挙動を調べ、これらの合金系ではナノ結晶が生成しないことを明らかにしている。しかし、Zr-Cu-Al系合金にPdを添加することにより、 $\Delta T_x$ が増大すると共に、結晶化相が微細化し、ナノ結晶の生成傾向があることをつきとめている。

第4章では、Zr-Cu-Al系合金のCuの一部をZrと負の大きな混合エンタルピーを有するTM(TM=Pd, Pt, Au)で置換した $Zr_{60}Cu_{30-x}TM_xAl_{10}$ 系ガラス合金において過冷却液体からナノ結晶の生成に成功し、ナノ結晶相の体積分率 $V_f$ の増加に伴い、引張強度 $\sigma_t$ 、硬さ $H$ 及びヤング率 $E$ が増大すること、および $V_f$ が70%まで密着曲げ変形が可能なねばさを有することを明らかにしている。また、原子間の相互作用、核生成理論および速度論的解析に基づき、ナノ結晶の生成機構を検討している。

第5章では、ナノ結晶分散ガラス合金が直径6mm以下の丸棒材で得られ、 $V_f$ の増加に伴い、 $\sigma_t$ および $E$ が増大することを明らかにしている。例えば、 $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ 合金の直径2.2mmバルク材の $\sigma_t$ はガラス状態では1760MPaであり、40%の $V_f$ 材では1880MPaに増大する。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、大きな $\Delta T_x$ とGFAを併せ持つガラス合金からナノ結晶分散バルクガラス合金の開発に成功すると共に、ナノ結晶の生成機構を解明し、さらにナノ結晶の析出による強度特性の向上を明らかにしており、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。